

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Dezember 2000 (14.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/74845 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01J 27/26,**
C08G 65/12

Dieter [DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse 38, D-67227
Frankenthal (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/04579

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Mai 2000 (19.05.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
09/324,145 2. Juni 1999 (02.06.1999) US

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **GROSCH, Georg,**
Heinrich [DE/DE]; Berliner Strasse 16, D-67098 Bad
Dürkheim (DE). **HARRE, Kathrin** [DE/DE]; Silber-
strasse 4, D-01109 Dresden (DE). **ERBES, Jörg** [DE/DE];
Jollystrasse 33, D-76137 Karlsruhe (DE). **LORENZ,**
Reinhard [DE/DE]; Freisenbrock 61, D-48366 Laer (DE).
BAUER, Stephan [DE/DE]; Heinrich-Witte-Strasse 40,
D-49179 Ostercappeln (DE). **OSTROWSKI, Thomas**
[DE/DE]; Waldenburgerstrasse 162, D-44581 Cas-
trop-Rauxel (DE). **BAUM, Eva** [DE/DE]; Ruhlander
Strasse 123, D-01987 Schwarzheide (DE). **JUNGE,**

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **PLATE-LIKE MULTI-METAL CYANIDE COMPOUNDS, METHODS FOR THEIR USE AND THEIR USE IN THE
PRODUCTION OF POLYETHERPOLYOLS**

(54) Bezeichnung: **PLÄTTCHENFÖRMIGE MULTIMETALLCYANID-VERBINDUNGEN, VERFAHREN ZU IHRER HER-
STELLUNG UND DEREN VERWENDUNG IN DER HERSTELLUNG VON POLYETHERPOLYOLEN**

(57) Abstract: The invention relates to multi-metal cyanide compounds, whereby more than 30 % by weight of the primary particles have a plate-like habitus, that is that the length and width of the primary particles are at least three times greater than the thickness of the particles. The invention also relates to the production of said compounds by combining a metal salt with a cyanometallate compound. This method is characterised in that the combination takes place in the presence of at least one surface-active substance.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Multimetallcyanidkomplex-Verbindungen, wobei mehr als 30 Gew.-% der Primärpartikel plättchenförmigen Habitus aufweisen, d.h. daß die Länge und Breite der Primärpartikel mindestens dreimal größer als die Dicke der Partikel ist. Die Erfindung betrifft ebenfalls ihre Herstellung durch Vereinigung eines Metallsalzes mit einer Cyanometallatverbindung, dadurch gekennzeichnet, daß die Vereinigung in Gegenwart von mindestens einer oberflächenaktiven Substanz erfolgt.

WO 00/74845 A1

This Page Blank from

**PLÄTTCHENFÖRMIGE MULTIMETALLCYANID-VERBINDUNGEN,
VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG IN
DER HERSTELLUNG VON POLYETHERPOLYOLEN**

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft Multimetallcyanidverbindungen, deren Herstellung und deren Verwendung als Katalysatoren für die Herstellung von Polyetheralkoholen.

10

Polyetheralkohole werden in großen Mengen zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt. Ihre Herstellung erfolgt zumeist durch katalytische Anlagerung von niederen Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, an H-funktionelle Startsubstanzen.

15 Als Katalysatoren werden zumeist basische Metallhydroxide oder Salze verwendet, wobei das Kaliumhydroxid die größte praktische Bedeutung hat.

Bei der Synthese von Polyetheralkoholen mit langen Ketten, wie
20 sie besonders zur Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen eingesetzt werden, kommt es bei fortschreitendem Kettenwachstum zu Nebenreaktionen, die zu Störungen im Kettenaufbau führen. Diese Nebenprodukte werden als ungesättigte Bestandteile bezeichnet und führen zu einer Beeinträchtigung der Eigenschaften der
25 resultierenden Polyurethane. Es hat daher in der Vergangenheit nicht an Versuchen gefehlt, Polyetheralkohole mit einem niedrigen Gehalt an ungesättigten Bestandteilen bereitzustellen. Hierzu werden insbesondere die eingesetzten Alkoxylierungskatalysatoren gezielt verändert. So wird in EP-A-268 922 vorgeschlagen, Cäsium-
30 hydroxid als Katalysator für die Herstellung von Polyetheralkoholen einzusetzen. Damit kann zwar der Gehalt an ungesättigten Anteilen gesenkt werden, Cäsiumhydroxid ist jedoch teuer und problematisch zu entsorgen.

35 Weiterhin ist die Verwendung von Multimetallcyanidkomplexverbindungen, zumeist Zinkhexacyanometallaten, zur Herstellung von Polyetheralkoholen mit niedrigen Gehalten an ungesättigten Bestandteilen bekannt. Es gibt eine große Zahl von Dokumenten, die die Herstellung derartiger Verbindungen beschreibt. So wird
40 in DD-A-203 735 und DD-A-203 734 die Herstellung von Polyetherolen unter Verwendung von Zinkhexacyanocobaltat beschrieben.

Auch die Herstellung der Zinkhexacyanometallate ist bekannt. Üblicherweise erfolgt die Herstellung dieser Katalysatoren, indem
45 Lösungen von Metallsalzen, zumeist Zinkchlorid, mit Lösungen von Alkali- oder Erdalkalimetallcyanometallaten, wie Kaliumhexacyanocobaltat, umgesetzt werden. Zur entstehenden Fällungssuspension

wird in der Regel sofort nach dem Fällungsvorgang eine wassermischbare, Heteroatome enthaltende Komponente als Ligand zugegeben. Diese Komponente kann auch bereits in einer oder in beiden Eduktlösungen vorhanden sein. Diese wassermischbare, Heteroatome enthaltende Komponente kann beispielsweise ein Ether, Polyether, Alkohol, Keton oder eine Mischung davon sein. Derartige Verfahren sind beispielsweise in US 3,278,457, US 3,278,458, US 3,278,459, US 3,427,256, US 3,427,334, US 3,404,109, US 3,829,505, US 3,941,849, EP 283,148, EP 385,619, EP 654,302, EP 659,798, EP 665,254, EP 743,093, EP 755,716, US 4,843,054, US 4,877,906, US 5,158,922, US 5,426,081, US 5,470,813, US 5,482,908, US 5,498,583, US 5,523,386, US 5,525,565, US 5,545,601, JP 7,308,583, JP 6,248,068, JP 4,351,632 und US-A-5,545,601 beschrieben.

15 In DD-A-148 957 wird die Herstellung von Zinkhexacyanoiridat und dessen Verwendung als Katalysator bei der Polyetheralkoholherstellung beschrieben. Dabei wird als ein Ausgangsstoff Hexacyanoiridiumsäure verwendet. Diese Säure wird als Feststoff
20 isoliert und in dieser Form eingesetzt.

In EP 862 947 wird die Herstellung von anderen Doppelmetallcyanidkomplexen beschrieben, insbesondere die Verwendung der Hexacyanocobaltsäure bzw. deren wäßrige Lösungen als Edukt.
25 Die gemäß der Lehre von EP 862,947 erzeugten Doppelmetallcyanide weisen eine hohe Reaktivität für die ringöffnende Polymerisation von Alkylenoxiden auf.

Multimetallcyanidkatalysatoren weisen zwar hohe Polymerisationsraten auf, jedoch hat es nicht an Versuchen gefehlt, die katalytische Aktivität der Multimetallcyanidverbindungen weiter zu steigern. Zumeist werden dabei Multimetallcyanidverbindungen beschrieben, die amorph sind. Die Herstellung solcher Multimetallcyanidverbindungen ist unter anderem in EP 654,302 offenbart.
35 Weiterhin konnte gezeigt werden, daß sich die Aktivität dieser Katalysatoren durch die Inkorporierung von Polymeren weiter steigern läßt. So beschreibt EP 700,949 Doppelmetallcyanidkomplexe mit gesteigerter Reaktivität, die zwischen 5 und 80 Gewichtsprozent, bezogen auf den Katalysator, an Polyethern
40 mit einer Molmasse größer 500 Dalton enthalten. In WO 97/40 086 werden Doppelmetallcyanid-Katalysatoren mit gesteigerter Reaktivität beschrieben, die zwischen 5 und 80 Gew.-% an Polyethern mit Molmassen kleiner 500 Dalton enthalten. WO 98/16310 offenbart Doppelmetallcyanide, die zwischen 2 und 80 Gew.-% an funktionalisierten Polymeren enthalten. Es wird jedoch keine Verwendung
45 von Polyetherolen beschrieben. Die in den genannten Dokumenten beschriebenen Katalysatoren sind amorph. Vorteile bei der Ver-

wendung von kristallinen Multimetallcyanidverbindungen werden dort nicht offenbart.

Im Gegensatz zu den amorphen Multimetallcyanidverbindungen sind
5 bei den kristallinen weniger Möglichkeiten zur Steigerung der
katalytischen Aktivität beschrieben worden. Aktive kristalline
Multimetallcyanidverbindungen werden nach EP 755,716 dann er-
halten, wenn diese Katalysatoren neben der Multimetallcyanid-
komponente noch Reste an Metallsalz enthalten. Die Menge an
10 Metallsalz bezogen auf das Mol Multimetallcyanidverbindung muß
dabei weniger als 0,2 mol betragen.

Die Weiterentwicklung von aktiven kristallinen Multimetallcyanid-
verbindungen ist wünschenswert, da kristalline Materialien einer
15 viel größeren Anzahl an Untersuchungsmethoden zugänglich sind.
So kann man mittels Röntgendiffraktometrie die Struktur der
Materialien aufklären, mit Rasterelektronenmikroskopie können
Aussagen über die Morphologie der Kristalle gewonnen werden und
mit Transmissionselektronenmikroskopie können sogar die äußeren
20 Oberflächen der Kristalle den verschiedenen kristallographischen
Netzebenen zu geordnet werden. Dies alles führt zu einem ver-
stärkten Verständnis über den Katalysator und seine Wirkungsweise
und eröffnet weitere Ansatzpunkt zur Verbesserung der Aktivität.

25 Ferner ist es wünschenswert, daß keine großen Mengen an system-
fremden polymeren Verbindungen im Katalysator verbleiben. Außer-
dem ist es wünschenswert, daß die Multimetallcyanid-Verbindungen
in einer Morphologie hergestellt werden, die es erlaubt, ihre
intrinsische Aktivität optimal zu entfalten.

30 Überraschenderweise konnte die Morphologie von kristallinen
Multimetallcyanidverbindungen dadurch verändert werden, daß die
Herstellung der Multimetallcyanidverbindungen in Gegenwart von
oberflächenaktiven Substanzen erfolgt.

35 Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Verfahren zur Her-
stellung von Multimetallcyanidverbindungen, umfassend folgende
Verfahrensschritte:

- 40 a) Hinzufügen einer wäßrigen Lösung eines wasserlöslichen
Metallsalzes der allgemeinen Formel $M^1_m(X)_n$, wobei M^1
mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe,
enthaltend Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} ,
 Fe^{3+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cu^{2+} , Cr^{2+} ,
45 Cr^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , V^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} und
Mischungen daraus,

5 X mindestens ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Carboxylat, insbesondere Formiat, Acetat, Propionat, Oxalat, Nitrat bedeuten und m und n ganze Zahlen sind, die den Wertigkeiten von M^1 und X genügen,

10 zu einer wäßrigen Lösung einer Cyanometallat-Verbindung der allgemeinen Formel $H_a M^2 (CN)_b (A)_c$, wobei M^2 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ru^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Co^{2+} , Ir^{3+} und Cr^{2+} sowie Mischungen daraus bedeutet und M^2 gleich oder verschieden M^1 sein kann,

15 H Wasserstoff oder ein Metallion, üblicherweise ein Alkali-metall-, Erdalkalimetall- oder ein Ammoniumion bedeutet,

20 A mindestens ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanat, Thiocyanat, Isocyanat, Carboxylat oder Nitrat, insbesondere Cyanid bedeutet, wobei A gleich oder verschieden X sein kann, und b eine ganze Zahl größer null und a und c ganze Zahlen größer oder gleich null sind, die so ausgewählt sind, daß die Elektroneutralität der Cyanidverbindung gewährleistet ist,

25 wobei eine oder beide Lösungen gegebenenfalls mindestens einen wassermischbaren, Heteroatome enthaltenden Liganden enthalten können, der ausgewählt ist aus der Gruppe, enthaltend Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Ester, Harnstoffe, Amide, Nitrile, Sulfide,

30 b) Vereinigen der in Schritt a) gebildeten wäßrigen Suspension mit einem wassermischbaren Heteroatome enthaltenden Liganden, ausgewählt aus der beschriebenen Gruppe, der gleich oder verschieden sein kann dem Liganden aus Schritt a),

35 c) Gegebenenfalls Abtrennen der Multimetallcyanidverbindung aus der Suspension,

dadurch gekennzeichnet, daß die Vereinigung von $M^1_m (X)_n$ und
40 $H_a M^2 (CN)_b (A)_c$ in Gegenwart mindestens eines oberflächenaktiven Stoffes durchgeführt wird.

Vorzugsweise enthält die Lösung des wasserlöslichen Metallsalzes und/oder die Lösung der Cyanometallat-Verbindung mindestens
45 einen oberflächenaktiven Stoff, es ist jedoch auch möglich,

diesen zeitgleich mit der Vereinigung der beiden Lösungen der entstehenden Fällungssuspension zuzusetzen.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin die nach diesem Verfahren
5 hergestellten Multimetallcyanidverbindungen. Die Primärpartikel dieser Multimetallcyanidverbindungen weisen vorzugsweise, bedingt durch das Herstellungsverfahren, eine kristalline Struktur sowie einen Gehalt an plättchenförmigen Partikeln von mehr als 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Multimetallcyanid-
10 verbindung, auf. Die Plättchenform der Partikel führt dazu, daß der Anteil an katalytischer aktiver Oberfläche, bezogen auf die Gesamtoberfläche, zunimmt und damit die massenspezifische Aktivität steigt.

15 Unter dem Begriff "Primärpartikel" wird der einzelne Kristallit verstanden, wie er z.B. auf den Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen zu sehen ist. Diese Primärpartikel können sich dann zu Agglomeraten, den so genannten Sekundärpartikeln, zusammenlagern.

20 Unter dem Begriff "plättchenförmig" wird verstanden, daß die Länge und Breite der Primärpartikel mindestens dreimal größer als die Dicke dieser Partikel ist.

Unter dem Begriff "kristalline Struktur" wird verstanden, daß
25 im Festkörper nicht nur eine Nahordnung, wie beispielsweise eine Anordnung von z.B. 6 Kohlenstoff-Atomen um ein Cobalt-Atom herum, sondern auch eine Fernordnung existiert, d.h. man kann eine immer wiederkehrende Einheit, auch als Einheitszelle bezeichnet, definieren, aus der sich der gesamte Festkörper aufbauen läßt.

30 Ist ein Festkörper kristallin, so äußert sich das unter anderem im Röntgendiffraktogramm. Im Röntgendiffraktogramm sieht man im Falle einer kristallinen Substanz "scharfe" Reflexe, deren Intensitäten deutlich, d.h. mindestens dreimal, größer sind als die des Untergrundes.

35 Die erfindungsgemäß eingesetzten oberflächenaktiven Verbindungen können anionische, kationische, nichtionische und/oder polymere Tenside sein.

40 Insbesondere werden nichtionische und/oder polymere Tenside verwendet. Aus dieser Gruppe ausgewählt sind insbesondere Fettalkoholalkoxylate, Coblockpolymere verschiedener Epoxide mit unterschiedlicher Hydrophilie, Rizinusölalkoxylate oder Coblockpolymere aus Epoxiden und anderen Monomeren, wie Acrylsäure oder
45 Methacrylsäure. Die verwendeten Substanzen sollten eine mäßige bis gute Wasserlöslichkeit besitzen.

Erfindungsgemäß verwendete Fettalkoholalkoxylate sind herstellbar durch Umsetzung eines Fettalkohols, vorzugsweise mit 8 bis 36 Kohlenstoffatomen, insbesondere 10 bis 18 Kohlenstoffen, mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid. Der Polyetherteil
5 des erfindungsgemäß verwendeten Fettalkoholalkoxylats kann dabei aus reinen Ethylenoxid-, Propylenoxid- oder Butylenoxid-Polyethern bestehen. Ferner sind auch Copolymere aus zwei oder drei verschiedenen Alkylenoxiden oder Coblockpolymere aus zwei oder drei verschiedenen Alkylenoxiden möglich. Fettalkoholalkoxylate,
10 die reine Polyetherketten besitzen sind z.B. Lutensol® AO-Marken der BASF Aktiengesellschaft. Fettalkoholalkoxylate mit Coblockpolymeren als Polyetherteil sind Plurafac® LF-Marken der BASF Aktiengesellschaft. Besonders bevorzugt bestehen die Polyetherketten aus 2 bis 50, insbesondere aus 3 bis 15 Alkylenoxid-
15 einheiten.

Coblockpolymere als Tenside enthalten zwei verschiedene Polyetherblöcke, die sich in ihrer Hydrophilie unterscheiden. Erfindungsgemäße verwendbare Coblockpolymere können aus Ethylen-
20 oxid und Propylenoxid bestehen (Pluronic®-Marken, BASF Aktiengesellschaft). Die Wasserlöslichkeit wird dabei über die Längen der verschiedenen Blöcke gesteuert. Die Molmassen bewegen sich im Bereich von 500 Da bis 20000 Da, bevorzugt von 1000 Da bis 6000 Da, und insbesondere 1500 bis 4000 Da. Bei den Ethylenoxid/
25 Propylenoxid-Copolymeren beträgt der Ethylenoxid-Anteil von 5 bis 50 Gew.-% und der Propylenoxid-Anteil von 50 bis 95 Gew.-%.

Erfindungsgemäße Copolymere aus Alkylenoxid mit anderen Monomeren haben bevorzugt Ethylenoxidblöcke. Als andere Monomere können
30 beispielsweise Butylmethacrylat (PBMA/PEO BE1010 / BE1030, Fa. Th. Goldschmidt), Methylmethacrylat (PMMA/PEO ME1010 / ME1030, Fa. Th. Goldschmidt) oder Methacrylsäure eingesetzt werden (EA-3007, Fa. Th. Goldschmidt).

35 Für das erfindungsgemäße Verfahren kann man als Cyanometallatverbindung die Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze, sowie die Cyanometallatsäure verwenden. Bevorzugt wird als Cyanometallatverbindung die Säure verwendet, da es hierbei nicht zu einem Zwangsanfall eines Salzes als Nebenprodukt kommt.

40 Diese Cyanometallat-Wasserstoffsäuren sind in wässriger Lösung stabil und gut handhabbar. Ihre Herstellung kann beispielsweise, wie in W. Klemm, W. Brandt, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 308, 179 (1961) beschrieben, ausgehend vom Alkalicyanometallat über
45 das Silbercyanometallat zur Cyanometallat-Wasserstoffsäure erfolgen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, ein Alkali- oder Erdalkalicyanometallat mittels eines sauren Ionenaustauschers in

eine Cyanometallat-Wasserstoffsäure umzuwandeln, wie beispielsweise in F. Hein, H. Lilie, Z. Anorg. Allg. Chem. 270, 45 (1952), oder A. Ludi, H.U. Güdel, V. Dvorak, Helv. Chim. Acta 50, 2035 (1967) beschrieben. Weitere Möglichkeiten zur Synthese der Cyanometallat-Wasserstoffsäuren finden sich beispielsweise in "Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie", G. Bauer (Herausgeber), Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1981. Für eine technische Herstellung dieser Säuren, wie sie für das erfindungsgemäße Verfahren erforderlich ist, ist die Synthese über Ionen-

5 metallat-Wasserstoffsäuren finden sich beispielsweise in "Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie", G. Bauer (Herausgeber), Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1981. Für eine technische Herstellung dieser Säuren, wie sie für das erfindungsgemäße Verfahren erforderlich ist, ist die Synthese über Ionen-

10 austauscher der vorteilhafteste Weg. Die Cyanometallat-Wasserstoffsäure-Lösungen können nach der Synthese sofort weiterverarbeitet werden, es ist jedoch auch möglich, sie über einen längeren Zeitraum zu lagern. Eine solche Lagerung sollte unter Lichtausschluß erfolgen, um eine Zersetzung der Säure aus-

15 zuschließen.

Der Anteil der Säure in der Lösung sollte größer 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse an Cyanometallat-Komplexen, vorzugsweise größer 90 Gew.-%, insbesondere größer 95 Gew.-%, sein.

20

Die Heteroatome enthaltende Liganden werden, wie oben beschrieben, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Ester, Harnstoffe, Amide, Nitrile, Sulfide.

25 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine wäßrige Lösung einer Cyanometallat-Wasserstoffsäure oder eines Cyanometallat-Salzes mit der wäßrigen Lösung eines Metallsalzes der allgemeinen Formel $M^1_m(X)_n$, wobei die Symbole die oben erläuterte Bedeutung haben, vereinigt. Hierbei wird mit einem

30 stöchiometrischen Überschuß des Metallsalzes gearbeitet. Vorzugsweise wird mit einem molaren Verhältnis des Metallions zur Cyanometallat-Komponente von 1,1 bis 7,0, bevorzugt 1,2 bis 5,0 und besonders bevorzugt von 1,3 bis 3,0 gearbeitet. Es ist vorteilhaft, die Metallsalzlösung vorzulegen und die Cyanometallat-

35 Verbindung zuzusetzen, es kann jedoch auch umgekehrt verfahren werden. Während und nach der Vereinigung der Eduktlösungen ist eine gute Durchmischung, beispielsweise durch Rühren, erforderlich.

40 Der Gehalt der Cyanometallat-Verbindung in der Cyanometallat-Eduktlösung beträgt 0,1 bis 30 Gew.-% bezogen auf die Masse der Cyanometallat-Eduktlösung, bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,2 bis 10 Gew.-%. Der Gehalt der Metallsalzkomponente in der Metallsalzlösung beträgt 0,1 bis 50 Gew.-%

45 bezogen auf die Masse der Metallsalzlösung, bevorzugt 0,2 bis 40 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,5 bis 30 Gew.-%.

- Die oberflächenaktiven Substanzen werden in der Regel bereits in mindestens einer der beiden Lösungen vorgelegt. Eine bevorzugte Ausführungsform sieht vor, die oberflächenaktiven Substanzen in die Lösung zu geben, die bei der Fällung vorgelegt wird. Bei
- 5 einer anderen bevorzugten Ausführungsform werden die oberflächenaktiven Substanzen in beide Eduktlösungen gegeben. Der Gehalt an oberflächenaktiven Substanzen in der Fällsuspension liegt zwischen 0,01 und 40 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse der Fällsuspension. Bevorzugt wird ein Gehalt von 0,1 bis 30 Gew.-%.
- 10 Gibt man die oberflächenaktiven Substanzen in beide Eduktlösungen, so ist es vorteilhaft, die notwendige Menge an oberflächenaktiver Substanz anteilig bezüglich der Massen der jeweiligen Eduktlösungen auf die beiden Eduktlösungen zu verteilen.
- 15 Die gegebenenfalls mitverwendeten Heteroatome enthaltenden Liganden werden insbesondere nach der Vereinigung der beiden Eduktlösungen zu der entstehenden Suspension gegeben, wobei auch hier auf eine gute Durchmischung zu achten ist.
- 20 Es ist jedoch auch möglich, den Liganden ganz oder teilweise einer oder beiden Eduktlösungen zuzufügen. Dabei sollte man, aufgrund der Veränderung der Salzlöslichkeiten, den Liganden vorzugsweise der Cyanometallat-Verbindung-Lösung zusetzen.
- 25 Falls Liganden mitverwendet werden, sollte ihr Gehalt in der nach der Fällung entstandenen Suspension 1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der Fällsuspension, betragen.
- 30 Eine bevorzugte Ausführungsform des Herstellverfahrens sieht vor, außer der oberflächenaktiven Substanz keinen organischen, Heteroatome-enthaltenden Liganden zuzusetzen.
- 35 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Metallcyanidverbindungen haben die allgemeine Formel
- $$M^1_a [M^2 (CN)_b Ac] * d H_2O * e T * f L, \text{ wobei}$$
- 40 M^1 und M^2 die oben beschriebene Bedeutung haben
- a, b und c ganze Zahlen und so gewählt sind daß die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist,
- 45 wobei a und b ganze Zahlen größer null sind und f eine ganze oder gebrochene Zahl größer oder gleich null ist, c eine ganze Zahl größer oder gleich Null ist,

d eine ganze oder gebrochene Zahl größer oder gleich Null ist und
e eine ganze oder gebrochene Zahl größer oder gleich Null ist,

A ein Anion ausgewählt aus der Gruppe von Halogenid, Hydroxid,
5 Sulfat, Carbonat, Cyanid, Cyanat, Thiocyanat, Isocyanat,
Carboxylat, insbesondere Formiat, Acetat, Propionat, Oxalat,
Nitrat und Mischungen daraus ist,

L mindestens ein wassermischbares, Heteroatome enthaltender
10 Ligand ist, der aus der Gruppe enthaltend Alkohole, Aldehyde,
Ketone, Ether, Polyether, Ester, Harnstoffe, Amide, Nitrile,
Sulfide ausgewählt ist.

und T mindestens ein oberflächenaktiver Stoff ist, wie er vor-
15 genannt erläutert ist.

Die erfindungsgemäß hergestellten Multimetallcyanidverbindungen
sind kristallin. Röntgenbeugungsmuster, wie sie die erfindungs-
gemäßen Multimetallcyanidverbindungen aufweisen können, die je-
20 doch die möglichen Röntgenbeugungsmuster nicht limitieren, sind
in DE 197 42 978, Fig. 3 und 4, dargestellt. Die Morphologie der
Primärkristalle der erfindungsgemäßen Multimetallcyanidverbindun-
gen ist, wie oben ausgeführt, plättchenförmig. Unter plättchen-
förmigen Teilchen sollen Teilchen verstanden werden, deren Dicke
25 dreimal, bevorzugt fünfmal, insbesondere bevorzugt zehnmal klei-
ner ist als deren Länge und Breite. Der erfindungsgemäße Kataly-
sator enthält mehr als 30 Gew.-%, bevorzugt mehr als 50 Gew.-%,
besonders bevorzugt mehr als 70 Gew.-% und insbesondere bevorzugt
mehr als 90 Gew.-% an solchen plättchenförmigen Kristallen.

30

Die Dicke der erfindungsgemäßen Primärpartikel ist in der Regel
kleiner 300 nm. Bevorzugt sind Dicken kleiner 200 nm, besonders
bevorzugt kleiner 100 nm, insbesondere bevorzugt kleiner 50 nm.

35 In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein monoklines Multi-
metallcyanid, das durch folgende Gitterparameter $a=12,4\pm0,1\text{\AA}$,
 $b=7,5\pm0,1\text{\AA}$, $c=8,5\pm0,1\text{\AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=94^\circ\pm1^\circ$, $\gamma=90^\circ$ kennzeichnet ist,
erhalten. In diesem Fall soll die Dicke der Primärkristalle
parallel zur kristallographischen c-Achse kleiner 300 nm,

40 besonders kleiner 200 nm, insbesondere kleiner 100nm sein. Die
Lage der kristallographischen Achsen im Primärkristall läßt
sich mittels Röntgenbeugung an Primärkristallen im Transmissions-
elektronenmikroskop ermitteln. Die Dicke wird wie vorgenannt mit
Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie bestimmt.

45

Multimetallcyanidverbindungen, die in Abwesenheit von oberflächenaktiven Substanzen hergestellt werden liegen oft in Stäbchenform vor. Ferner können kristalline Multimetallcyanidphasen entstehen, die trotz erfindungsgemäßer Zugabe von oberflächenaktiven Stoffen nicht plättchenförmig kristallisieren. Diese können dann in Form kleiner würfel- oder kugelförmiger Kristalle vorliegen.

Je nach Ausprägung des plättchenförmigen Charakters der Teilchen und ihrer Menge im Katalysator kann es vorkommen, daß im Röntgendiffraktogramm deutliche bis starke Intensitätsveränderungen der einzelnen Reflexe im Vergleich zu stäbchenförmigen Multimetallcyanidverbindungen mit gleicher Struktur beobachtet werden.

Die gemäß dem oben beschriebenen Verfahren durch Fällung erzeugten Multimetallcyanidverbindungen können dann durch Filtration oder Zentrifugieren von der Fällsuspension abgetrennt werden.

Die Multimetallcyanidverbindungen können in Form von Pulver, Pasten, Suspensionen als Katalysatoren für die Herstellung von Polyethern, insbesondere Polyetheralkoholen, durch Polymerisation von Alkylenoxiden eingesetzt werden.

Bei der Verwendung als Pulver ist es vorteilhaft, wenn die Multimetallcyanidverbindungen durch Filtration von der Suspension abgetrennt werden, auf der Filtrationseinrichtung mit weiterem organischem Liganden gewaschen und nach erneutem Abziehen des organischen Liganden getrocknet werden.

Bei der oben erwähnten Ausführungsform des Herstellverfahrens, bei der außer der oberflächenaktiven Substanz auf weitere organische, Heteroatome-enthaltende Liganden verzichtet wird, wird die Multimetallcyanidverbindung nach dem Abtrennen aus der Fällsuspension mit Wasser gewaschen.

Die Trocknung erfolgt bei Temperaturen von 30°C bis 100°C, bevorzugt bei 40°C bis 80°C und bei Drücken von 0,0001 bar bis 1 bar, bevorzugt 0,001 bar bis 0,5 bar. Die Trocknung kann auch unter Verwendung von Mikrowellen, wie z.B. in einem mit Mikrowellen beheizten Ofen, erfolgen.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Filterkuchen nach dem Abtrennen von der Fällsuspension von der Filtriereinrichtung genommen, erneut in organischem Liganden oder Wasser suspendiert und dann erneut durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt.

Die so erhaltenen Pulver werden zur Herstellung der Polyetheralkohole vorzugsweise durch effizientes Suspendieren im H-funktionellen Starter so fein wie möglich verteilt, um eine möglichst hohe Aktivität des Multimetallcyanid-Katalysators zu erreichen.

Die Suspendierung erfolgt in geeigneten Apparaten unter Eintrag einer hohen Scherenergie. Apparate, die einen hohen Eintrag von Scherenergie erlauben, besitzen Schergefälle zwischen $1 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ bis $1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, bevorzugt $1 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ bis $1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, insbesondere bevorzugt $1 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ bis $1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, daß aufgrund der großen Berührungsflächen bei plättchenförmigen Teilchen die Gefahr einer Agglomeration besonders groß ist.

Solche Methoden zur effizienten Herstellung einer möglichst fein verteilten Suspension sind unter anderem Rühren unter hohen Scherkräften, wie in Homogenisatoren oder Ultraturrax-Geräten, sowie die Verwendung von Dispergiermaschinen, insbesondere Topf- und Rührwerkskugelmühlen, wie Perlmühlen allgemein und solchen mit kleinen Mahlperlen (mit z.B. 0,3 mm Durchmesser), wie die Doppelzylinderperlmühlen (DCP-Super Flow®) von den Draiswerken GmbH, Mannheim, oder die Zentrifugalwirbelbettmühlen (ZWM) von Netzsch Gerätebau GmbH, Selb. Gegebenenfalls können zur Vor-dispergierung Dissolver eingesetzt werden. Ferner können in geringen Mengen dem Fachmann bekannte Dispergiermittel, wie z.B. Lecithin, Zink-Oleat und/oder Zink-Stearat eingesetzt werden. Ferner sind alle Methoden geeignet, die es erlauben, Pulver möglichst fein in Flüssigkeiten zu Dispergieren.

Bei der Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators als Paste wird üblicherweise auf das Trocknen des Multimetallcyanidkatalysators verzichtet.

Ferner ist es möglich, die Multimetallcyanidkatalysatoren, ausgehend von der getrockneten oder Pastenform, in Form von Katalysatorsuspensionen einzusetzen. Der Gehalt an Multimetallcyanidverbindungen in diesen Katalysatorsuspensionen liegt zwischen 0,5 und 20 Gew.-%, bevorzugt 0,8 und 10 Gew.-% und insbesondere bevorzugt zwischen 1 und 5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse der Katalysatorsuspension.

Bevorzugt wird bei der Herstellung von Katalysatorsuspensionen von der ungetrockneten Multimetallcyanidverbindung ausgegangen. Dabei wird aus der feuchten Multimetallcyanidverbindung nach der Fällung und der Abtrennung von der Fällsuspension sowie nach dem Waschen der Multimetallcyanidverbindung, entweder auf der Filtriereinrichtung oder extern mit anschließend erneuter Filtration, eine Suspension hergestellt. Die Multimetallcyanid-

verbindung kann dazu in Polyether, organischem Liganden oder Wasser suspendiert werden.

Als Polyether können Verbindungen mit Molmassen von 150 bis 5 6000 Dalton und Funktionalitäten von 1 bis 8 verwendet werden. Bevorzugt werden Polyether mit Molmassen von 150 bis 2000 Dalton und Funktionalitäten von 1 bis 3, insbesondere Molmassen von 150 bis 800 Dalton.

- 10 Suspendiert man die ungetrocknete Multimetallcyanidverbindung in organischem Liganden, so sind Suspensionen mit Feststoffgehalten kleiner 10 Gew.-% bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Feststoffgehalte kleiner 5 Gew.-%. Als organische Liganden können alle in der Beschreibung oben genannten Substanzen aus den oben genannten 15 Stoffklassen sein. Bevorzugt sind Verbindungen die bei 100°C mindestens einen Dampfdruck größer 0,005 bar haben.

- Suspendiert man die ungetrocknete Multimetallcyanidverbindung in Wasser, so sind Suspensionen mit Feststoffgehalten von kleiner 20 20 Gew.-% und Pasten mit Feststoffgehalten kleiner 60 Gew.-% bevorzugt. Der Wassergehalt in den Pasten und Suspensionen soll dann über 20 Gew.-% liegen.

- Verwendet man als Cyanometallatquelle die entsprechende Säure und 25 nicht die Alkali- oder Erdalkali- bzw. Ammoniumsalze, so kann man die hochaktiven Multimetallcyanidverbindungen auch nach folgendem Verfahren herstellen. Dabei wird als Cyanometallatquelle die Cyanometallatsäure eingesetzt und als Metallsalz ein entsprechendes Salz einer Säure eingesetzt, die bei 100°C mindestens einen 30 Dampfdruck größer 0,005 bar hat. In dieser Ausführungsform wird, wie oben beschrieben, die Fällung in Gegenwart des organischen Liganden und des oberflächenaktiven Agens durchgeführt, wobei auf die Gegenwart des organischen Liganden auch verzichtet werden kann. Verwendet man einen organischen Liganden, so sollte der 35 organische Ligand ebenfalls einen Dampfdruck größer 0,005 bar bei 100°C aufweisen. Anschließend gibt man Polyether zu der Fällsuspension und destilliert gegebenenfalls unter Vakuum die bei der Fällung entstandene Säure, das Wasser und mindestens einen Teil der organischen Liganden ab. Die zurückbleibende Suspension hat 40 vorzugsweise einen Feststoffanteil kleiner 20 Gew.-% und einen Polyetheranteil von größer 80 Gew.-%. Als Polyether können Verbindungen mit Molmassen von 150 bis 6000 Dalton und Funktionalitäten von 1 bis 8 verwendet werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Multimetallcyanid-Katalysatoren weisen höhere katalytische Aktivitäten auf als Multimetallcyanidverbindungen, die nicht in Gegenwart von mindestens einer oberflächenaktiven Substanz hergestellt wurden und damit weniger als 30 Gew.-%, bezogen auf die Masse an Multimetallcyanidverbindung, an plättchenförmigen Multimetallcyanidverbindungen besitzen. Sie eignen sich hervorragend als Katalysatoren zur Synthese von Polyetherolen mit Funktionalitäten von 1 bis 8, bevorzugt 1 bis 6 und Molmassen von 500 bis 50000, bevorzugt 800 bis 15000 durch Umsetzung von H-funktionellen Startsubstanzen mit Alkylenoxiden. Die bei der Herstellung der Polyetheralkohole angewandten Katalysatorkonzentrationen sind vorzugsweise kleiner 1 Gew.-%, bevorzugt kleiner 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner 1000 ppm, insbesondere bevorzugt kleiner 500 ppm, speziell bevorzugt kleiner 100 ppm bezogen auf die Gesamtmasse des Polyetherols. Die Herstellung der Polyetherole kann sowohl kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Die Synthese kann in Suspensions-, Festbett-, Fließbett- oder Schwebebettfahrweise erfolgen. Bei Verwendung von Fest-, Fließ- oder Schwebebett werden die erfindungsgemäßen Multimetallcyanidverbindungen auf feste organische oder anorganische Träger auf-, in diese eingebracht oder zu Vollkontakten verformt. Die Temperaturen bei der Polyethersynthese liegen üblicherweise zwischen 50°C und 200°C, wobei Temperaturen zwischen 90°C und 150°C, insbesondere 90 bis 130°C bevorzugt werden. Die verwendeten Drücke bei der Synthese liegen zwischen 0 und 15 bar, bevorzugt zwischen 0 und 10 bar und insbesondere zwischen 0 und 5 bar.

30 Zur Herstellung der Polyetheralkoholen unter Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren können Verbindungen mit mindestens einer Alkylenoxidgruppe, wie zum Beispiel Ethylenoxid, 1,2-Epoxypropan, 1,2-Methyl-2-methylpropan, 1,2-Epoxybutan, 2,3-Epoxybutan, 1,2-Methyl-3-methylbutan, 1,2-Epoxypentan, 1,2-Methyl-3-methyl-

35 pentan, 1,2-Epoxyhexan, 1,2-Epoxyheptan, 1,2-Epoxyoctan, 1,2-Epoxynonan, 1,2-Epoxydecan, 1,2-Epoxyundecan, 1,2-Epoxydodecan, Styroloxid, 1,2-Epoxycyclopentan, 1,2-Epoxycyclohexan, (2,3-Epoxypropyl)benzol, Vinyloxiran, 3-Phenoxy-1,2-epoxypropan, 2,3-Epoxy-methylether, 2,3-Epoxy-ethylether, 2,3-Epoxyisopropyl-

40 ether, 2,3-Epoxy-1-propanol, (3,4-Epoxybutyl)stearat, 4,5-Epoxy-pentylacetat, 2,3-Epoxypropylpropanmethacrylat, 2,3-Epoxypropylpropanacrylat, Glycidylbutyrat, Methylglycidat, Ethyl-2,3-epoxybutanoat, 4-(Trimethylsilyl)butan-1,2-epoxid, 4-(Triethylsilyl)butan-1,2-epoxid, 3-(Perfluoromethyl)propenoxid, 3-(Perfluoroethyl)propen-

45 oxid, 3-(Perfluorobutyl)propenoxid, 4-(2,3-Epoxypropyl)morpholin, 1-(Oxiran-2-ylmethyl)pyrrolidin-2-on, sowie beliebige Mischungen aus mindestens zwei der genannten Epoxide, eingesetzt werden.

Bevorzugt sind Ethylenoxid, 1,2-Epoxypropan(Propylenoxid), 1,2-Epoxybutan, Styroloxid, Vinyloxiran und deren beliebige Mischungen untereinander, insbesondere Ethylenoxid, 1,2-Epoxypropan, und Mischungen aus Ethylenoxid, 1,2-Epoxypropan(Propylen-
5 oxid).

Die Erfindung soll an nachstehenden Beispielen näher erläutert werden:

10 Herstellung der Hexacyanocobaltsäure

- 7 l stark saurer Ionenaustauscher, der sich in der Natriumform befand, (Amberlite® 252 Na, Fa. Rohm & Haas) wurden in eine Austauschersäule (Länge 1m, Volumen 7,7l) gefüllt. Der Ionen-
15 austauscher wird anschließend in die H-Form überführt, indem 10 %ige Salzsäure mit einer Geschwindigkeit von 2 Bettvolumen pro Stunde 9 h lang über die Austauschersäule gefahren wurde, bis der Natrium-Gehalt im Austrag kleiner 1 ppm betrug. Anschließend wurde der Ionenaustauscher mit Wasser neutral gewaschen.
- 20 Der regenerierte Ionenaustauscher wurde nun benutzt, um eine im wesentlichen alkalifreie Hexacyanocobaltsäure herzustellen. Dazu wurde eine 0,24 molare Lösung von Kaliumhexacyanocobaltat in Wasser mit einer Geschwindigkeit von einem Bettvolumen pro Stunde über den Austauscher gefahren. Nach 2,5 Bettvolumen wurde von
25 der Kaliumhexacyanocobaltat-Lösung auf Wasser gewechselt. Die erhaltenen 2,5 Bettvolumen hatten im Mittel einen Gehalt an Hexacyanocobaltsäure von 4,5 Gew.-% und Alkaligehalte kleiner 1 ppm.
- Die für die weiteren Beispiele verwendeten Hexacyanocobaltat-
30 säure-Lösungen wurden entsprechend mit Wasser verdünnt.

Vergleichsbeispiel 1

- 200 ml einer wäßrigen Hexacyanocobaltsäure-Lösung (4,4 Gew.-%
35 $H_3[Co(CN)_6]$, Kalium-Gehalt <1 ppm) wurden auf 40°C temperiert und anschließend unter Rühren (Blattrührer, $U=500 \text{ min}^{-1}$) mit einer Lösung von 17,88 g Zink(II)-Acetat-Dihydrat in 60 g Wasser versetzt. Anschließend wurden zur Suspension 35 g tert.-Butanol gegeben. Die Suspension wurde bei 40°C weitere 30 min gerührt.
- 40 Danach wurde der Feststoff abgesaugt und auf dem Filter mit 200 ml tert.-Butanol gewaschen. Der so behandelte Festkörper wurde bei 50°C 16h im Vakuum getrocknet.
- Das Röntgendiffraktogramm des so erhaltenen Doppelmetallcyanids ließ sich monoklin indizieren, die Aufnahmen am Rasterelektronen-
45 mikroskop zeigten stäbchenförmige Teilchen.

Beispiel 1

- 300 ml einer wäßrigen Hexacyanocobaltsäure-Lösung (2,2 Gew.-% $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, Kalium-Gehalt 1 ppm) wurden auf 40°C temperiert und
- 5 unter Rühren (Blattrührer, $U=500 \text{ min}^{-1}$) 15 ml Pluronic® PE 6100 (BASF Aktiengesellschaft, Coblockpolymeres aus Propylenoxid und Ethylenoxid) zugegeben und gelöst. Anschließend wurde unter Rühren (Blattrührer, $U=500 \text{ min}^{-1}$) eine Lösung von 13,38 g
- 10 Zink(II)-Acetat-Dihydrat in 50 g Wasser zugegeben. Anschließend wurden zur Suspension 50 g tert.-Butanol gegeben. Die Suspension wurde bei 40°C weitere 30 min gerührt. Danach wurde der Feststoff abgesaugt und auf dem Filter mit 200 ml tert.-Butanol gewaschen. Der so behandelte Festkörper wurde bei 50°C 16 h im Vakuum getrocknet.
- 15 Das Röntgendiffraktogramm des so erhaltenen Doppelmetallcyanids zeigte zwei Phasen, von denen sich eine monoklin und die andere kubisch indizieren läßt, die Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop zeigten größere plättchenförmige Teilchen und in Spuren kleine kubische Teilchen.

20

Beispiel 2

- 300 g einer wäßrigen Hexacyanocobaltsäure-Lösung (2,2 Gew.-% $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, Kalium-Gehalt 1 ppm) wurden auf 40°C temperiert und
- 25 unter Rühren (Blattrührer, $U=500 \text{ min}^{-1}$) 30ml Pluronic® PE 6100 (BASF Aktiengesellschaft, Coblockpolymeres aus Propylenoxid und Ethylenoxid) zugegeben und gelöst. Anschließend wurde unter Rühren (Blattrührer, $U=500 \text{ min}^{-1}$) eine Lösung von 13,38 g
- 30 Zink(II)-Acetat-Dihydrat in 50 g Wasser zugegeben. Anschließend wurden zur Suspension 50 g tert.-Butanol gegeben. Die Suspension wurde bei 40°C weitere 30 min gerührt. Danach wurde der Feststoff abgesaugt und auf dem Filter mit 200 ml tert.-Butanol gewaschen. Der so behandelte Festkörper wurde bei 50°C 16 h im Vakuum getrocknet.
- 35 Das Röntgendiffraktogramm des so erhaltenen Doppelmetallcyanids zeigte zwei Phasen, von denen sich eine monoklin und die andere kubisch indizieren ließ, die Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop zeigen größere plättchenförmige Teilchen und in Spuren kleine kubische Teilchen.

40

Beispiel 3

- 200 g einer wäßrigen Hexacyanocobaltsäure-Lösung (3,7 Gew.-% $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, Kalium-Gehalt 1 ppm) wurden auf 40°C temperiert und
- 45 unter Rühren (Blattrührer, $U=500 \text{ min}^{-1}$) 0,5 ml Plurafac® LF 400 (BASF Aktiengesellschaft) zugegeben und gelöst. Anschließend wurde unter Rühren (Blattrührer, $U=500 \text{ min}^{-1}$) eine Lösung

von 14,9 g Zink(II)-Acetat-Dihydrat in 60 g Wasser zugegeben. Anschließend wurden zur Suspension 35 g tert.-Butanol gegeben. Die Suspension wurde bei 40°C weitere 30 min gerührt. Danach wurde der Feststoff abgesaugt und auf dem Filter mit 200 ml
5 tert.-Butanol gewaschen. Der so behandelte Festkörper wurde bei 50°C 16 h im Vakuum getrocknet.
Das Röntgendiffraktogramm des so erhaltenen Doppelmetallcyanids zeigt eine kristalline Phase, die sich monoklin indizieren läßt, die Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop zeigen plättchen-
10 förmige Teilchen .

Beispiel 4

300 g einer wäßrigen Hexacyanocobaltsäure-Lösung (2,2 Gew.-%
15 $H_3[Co(CN)_6]$, Kalium-Gehalt <1 ppm) wurden auf 40°C temperiert und unter Rühren (Blattrührer, $U=500 \text{ min}^{-1}$) 10 ml Pluronic® PE 6100 (BASF Aktiengesellschaft) zugegeben und gelöst. Anschließend wurde unter Rühren (Blattrührer, $U=500 \text{ min}^{-1}$) eine Lösung von 13,38 g Zink(II)-Acetat-Dihydrat in 50 g Wasser zugegeben.
20 Anschließend wurden zur Suspension 35 g Dipropylenglykol gegeben. Die Suspension wurde bei 40°C weitere 30 min gerührt. Danach wurde der Feststoff abgesaugt und auf dem Filter mit 200 ml Dipropylenglykol gewaschen. Der feuchte Festkörper wurde bei 50°C 16 h im Vakuum behandelt und anschließend feucht abgefüllt.

25

Beispiel 5

479,3 g einer wäßrigen Zinkacetat-Lösung (13,38 g Zinkacetat-Dihydrat und 2,2 g Pluronic® PE 6200 (BASF Aktiengesellschaft)
30 wurden auf 50°C temperiert. Unter Rühren (Schraubenrührer, Rühr-energieeintrag: 1W/l) wurde anschließend innerhalb von 20 min 558 g einer wäßrigen Hexacyanocobaltsäure-Lösung (Cobaltgehalt: 9 g/l, 1,5 Gew.-% Pluronic® PE 6200 (BASF Aktiengesellschaft), bezogen auf die Hexacyanocobaltsäure-Lösung) zudosiert. Nach
35 vollständiger Dosierung der Hexacyanocobaltsäure wurde weitere 5 min bei 50°C gerührt. Anschließend wurde die Temperatur innerhalb einer Stunde auf 40°C gesenkt.
Der gefällte Feststoff wurde über eine Druckfilternutsche von der Flüssigkeit abgetrennt und mit Wasser gewaschen.
40 Der wasserfeuchte Filterkuchen wurde anschließend in soviel Wasser dispergiert, daß eine 5 gew.-%ige Multimetallcyanid-suspension entstand.

Beispiel 6

- Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 1-1-Rührautoklaven durchgeführt. Es wurden 150 g Polypropylen-
glykol in den Rührkessel gegeben und mit 80 ppm Multimetall-
cyanidkatalysator aus Beispiel 5 (bez. auf Feststoffgehalt/End-
produkt) versetzt. Der Kesselinhalt wurde mit Stickstoff inertisiert und 1,25 h bei 127°C im Vakuum behandelt.
Bei 130°C wurden anschließend 1 mol Propylenoxid zudosiert und das
Anspringen der Reaktion abgewartet. Im Anschluß wurde das restliche Propylenoxid bis zu einer Gesamtmenge von 620 g zudosiert.
Die Dosierzeit betrug 3 Stunden, das Druckmaximum lag bei 4 bar absolut. Die Aufarbeitung des Produkts erfolgte durch Vakuumdestillation und Filtration.
- Hydroxylzahl: 57 mg KOH/g;
Viskosität bei 25°C: 320 mPas;
Zn/Co-Gehalt: 4,1/<1 ppm.

Vergleichsbeispiel 2

- Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 1-1-Rührautoklaven durchgeführt. Es wurden 200 g Polypropylen-
glykol in den Rührkessel gegeben und mit 250 ppm Katalysator aus Vergleichsbeispiel 1 versetzt. Der Kesselinhalt wurde mit Stickstoff inertisiert und 1 h bei 108°C im Vakuum behandelt.
Bei 115°C wurden anschließend 1 mol Propylenoxid zudosiert und das Anspringen der Reaktion abgewartet. Im Anschluß wurde das restliche Propylenoxid bis zu einer Gesamtmenge von 800 g zudosiert.
Die Dosierzeit betrug 1,1 Stunden, das Druckmaximum lag bei 3,9 bar absolut. Die Aufarbeitung des Produkts erfolgte durch Vakuumdestillation und Filtration.
- Hydroxylzahl: 52 mg KOH/g;
Viskosität bei 25°C: 516 mPas;
Zn/Co-Gehalt: 62/25 ppm.

35

Beispiel 7

- Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 1-1-Rührautoklaven durchgeführt. Es wurden 200 g Polypropylen-
glykol in den Rührkessel gegeben und mit 100 ppm Katalysator aus Beispiel 4 versetzt. Der Kesselinhalt wurde mit Stickstoff inertisiert und 1 h bei 105°C im Vakuum behandelt.
Bei 110°C wurden anschließend 1 mol Propylenoxid zudosiert und das Anspringen der Reaktion abgewartet. Im Anschluß wurde das restliche Propylenoxid bis zu einer Gesamtmenge von 800 g zudosiert

Die Dosierzeit betrug 1,6 Stunden, das Druckmaximum lag bei 4,2 bar absolut. Die Aufarbeitung des Produkts erfolgte durch Vakuumdestillation und Filtration.

Hydroxylzahl: 53 mg KOH/g;

5 Viskosität bei 25°C: 571 mPas;

Zn/Co-Gehalt: 2,7/<2 ppm.

Beispiel 8

- 10 Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 1-1-Rührautoklaven durchgeführt. Es wurden 200 g Polypropylen-glykol in den Rührkessel gegeben und mit 125 ppm Katalysator aus Beispiel 2 versetzt. Der Kesselinhalt wurde mit Stickstoff inertisiert und 1 h bei 105°C im Vakuum behandelt.
- 15 Bei 115°C wurden anschließend 1 mol Propylenoxid zudosiert und das Anspringen der Reaktion abgewartet. Im Anschluß wurde das restliche Propylenoxid bis zu einer Gesamtmenge von 800 g zudosiert. Die Dosierzeit betrug 0,75 Stunden, das Druckmaximum lag bei 4,1 bar absolut. Die Aufarbeitung des Produkts erfolgte durch
- 20 Vakuumdestillation und Filtration.
Hydroxylzahl: 56 mg KOH/g;
Viskosität bei 25°C: 470 mPas;
Zn/Co-Gehalt: 6,5/2,2 ppm.

25 Beispiel 9

- Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 1-1-Rührautoklaven durchgeführt. Es wurden 200 g Polypropylen-glykol in den Rührkessel gegeben und mit 125 ppm Katalysator
- 30 aus Beispiel 3 versetzt. Der Kesselinhalt wurde mit Stickstoff inertisiert und 1 h bei 105°C im Vakuum behandelt.
Bei 115°C wurden anschließend 1 mol Propylenoxid zudosiert und das Anspringen der Reaktion abgewartet. Im Anschluß wurde das restliche Propylenoxid bis zu einer Gesamtmenge von 800 g zudosiert.
- 35 Die Dosierzeit betrug 1 Stunde, das Druckmaximum lag bei 4,6 bar absolut. Die Aufarbeitung des Produkts erfolgte durch Vakuumdestillation und Filtration.
Hydroxylzahl: 53 mg KOH/g;
Viskosität bei 25°C: 337 mPas;
- 40 Zn/Co-Gehalt: 14/5,2 ppm.

Patentansprüche

1. Multimetallcyanidkomplex-Verbindung, dadurch gekennzeichnet,
5 daß mehr als 30 Gew.-% der Primärpartikel plättchenförmigen Habitus aufweisen, d.h. daß die Länge und Breite der Primärpartikel mindestens dreimal größer als die Dicke der Primärpartikel ist.
- 10 2. Multimetallcyanidkomplex-Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mehr als 30 Gew.-% der Primärpartikel plättchenförmigen Habitus aufweisen, d.h. daß die Länge und Breite der Primärpartikel mindestens dreimal größer als die Dicke der Partikel ist, und daß die Multimetallcyanid-
15 verbindung im wesentlichen kristallin ist.
3. Multimetallcyanidkomplex-Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Primärpartikel kleiner
20 300 nm ist.
4. Verfahren zur Herstellung einer Multimetallcyanidkomplex-Verbindung, die mehr als 30 Gew.-% der Primärpartikel mit plättchenförmigem Habitus aufweist, d.h. daß die Länge und Breite der Primärpartikel mindestens dreimal größer als die
25 Dicke der Primärpartikel ist durch Vereinigung eines Metallsalzes mit einer Cyanometallatverbindung, dadurch gekennzeichnet, daß die Vereinigung in Gegenwart von mindestens einer oberflächenaktiven Substanz erfolgt.
- 30 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als oberflächenaktive Substanzen Umsetzungsprodukte von Fettalkoholen mit Alkylenoxiden eingesetzt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als
35 oberflächenaktive Substanzen Blockcopolymere von Alkylenoxiden mit unterschiedlicher Hydrophilie eingesetzt werden.
7. Verfahren zur Herstellung von Polyetherolen mit einer Molmasse von 500 bis 50000 Dalton und einer Funktionalität von
40 1 bis 8 durch ringöffnende Polymerisation von Alkylenoxiden in Gegenwart von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren Multimetallcyanidkomplex-Verbindungen gemäß Anspruch 1 verwendet werden.
- 45 8. Polyetherole, herstellbar nach Anspruch 7.

Multimetallcyanid-Verbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung
und deren Verwendung

5 Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Multimetallcyanidkomplex-Verbindungen,
wobei mehr als 30 Gew.-% der Primärpartikel plättchenförmigen
Habitus aufweisen, d.h. daß die Länge und Breite der Primär-
10 partikel mindestens dreimal größer als die Dicke der Partikel
ist.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/04579

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J27/26 C08G65/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01J C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 19063 A (KUMPF ROBERT JOSEPH ; SCHNEIDER MICHAEL (DE); HOFMANN JOERG (DE); 0) 22 April 1999 (1999-04-22) page 20, line 16 -page 20, line 25; examples 1-4 page 7, line 17 -page 7, line 26	1-8
X	EP 0 862 947 A (BASF AG) 9 September 1998 (1998-09-09) cited in the application page 6, line 2 -page 6, line 7; examples 1,2	1-4,7,8
X	EP 0 761 708 A (ARCO CHEM TECH) 12 March 1997 (1997-03-12) claims; examples	1-4,7,8
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 October 2000

Date of mailing of the international search report

02/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schwaller, J-M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/04579

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 755 716 A (ARCO CHEM TECH) 29 January 1997 (1997-01-29) cited in the application column 3, line 2 -column 3, line 5; claim 8; examples	1-4,7,8
P,X	WO 00 14045 A (AUS DEM KAHMEN MARTIN ;GROSCH GEORG HEINRICH (DE); GUENTHER WOLFGA) 16 March 2000 (2000-03-16) example 2	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int: ional Application No

PCT/EP 00/04579

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9919063	A	22-04-1999	DE 19745120 A	15-04-1999
			DE 19757574 A	24-06-1999
			DE 19810269 A	11-05-2000
			DE 19834573 A	03-02-2000
			DE 19842382 A	23-03-2000
			AU 1148599 A	03-05-1999
			AU 9542598 A	03-05-1999
			WO 9919062 A	22-04-1999
			EP 1034035 A	13-09-2000
			EP 1034036 A	13-09-2000
			AU 2270599 A	19-07-1999
			WO 9933562 A	08-07-1999
			AU 2929199 A	27-09-1999
			WO 9946042 A	16-09-1999
			AU 5411899 A	28-02-2000
			WO 0007721 A	17-02-2000
			AU 5859299 A	03-04-2000
			WO 0015336 A	23-03-2000
EP 0862947	A	09-09-1998	DE 19709031 A	10-09-1998
			CA 2228651 A	06-09-1998
			JP 10277398 A	20-10-1998
EP 0761708	A	12-03-1997	US 5545601 A	13-08-1996
			AU 698686 B	05-11-1998
			AU 6192096 A	27-02-1997
			BR 9603474 A	12-05-1998
			CA 2183695 A	23-02-1997
			CN 1145373 A	19-03-1997
			HU 9602308 A	28-05-1997
			JP 9059373 A	04-03-1997
			SG 54360 A	16-11-1998
			US 5637673 A	10-06-1997
EP 0755716	A	29-01-1997	US 5627122 A	06-05-1997
			AU 702299 B	18-02-1999
			AU 6065296 A	30-01-1997
			BR 9603146 A	05-05-1998
			CA 2179946 A	25-01-1997
			CN 1147423 A	16-04-1997
			HU 9602014 A	30-06-1997
			JP 9031185 A	04-02-1997
			US 5780584 A	14-07-1998
WO 0014045	A	16-03-2000	DE 19840846 A	09-03-2000
			AU 5973499 A	27-03-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte: onales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04579

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01J27/26 C08G65/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 7 B01J C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 19063 A (KUMPF ROBERT JOSEPH ;SCHNEIDER MICHAEL (DE); HOFMANN JOERG (DE); 0) 22. April 1999 (1999-04-22) Seite 20, Zeile 16 -Seite 20, Zeile 25; Beispiele 1-4 Seite 7, Zeile 17 -Seite 7, Zeile 26	1-8
X	EP 0 862 947 A (BASF AG) 9. September 1998 (1998-09-09) in der Anmeldung erwähnt Seite 6, Zeile 2 -Seite 6, Zeile 7; Beispiele 1,2	1-4,7,8
X	EP 0 761 708 A (ARCO CHEM TECH) 12. März 1997 (1997-03-12) Ansprüche; Beispiele	1-4,7,8

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Oktober 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/11/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2220 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schwaller, J-M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 755 716 A (ARCO CHEM TECH) 29. Januar 1997 (1997-01-29) in der Anmeldung erwähnt Spalte 3, Zeile 2 - Spalte 3, Zeile 5; Anspruch 8; Beispiele	1-4,7,8
P,X	WO 00 14045 A (AUS DEM KAHMEN MARTIN ;GROSCH GEORG HEINRICH (DE); GUENTHER WOLFGA) 16. März 2000 (2000-03-16) Beispiel 2	1-5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Abkürzungszeichen

PCT/EP 00/04579

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9919063 A	22-04-1999	DE 19745120 A	15-04-1999
		DE 19757574 A	24-06-1999
		DE 19810269 A	11-05-2000
		DE 19834573 A	03-02-2000
		DE 19842382 A	23-03-2000
		AU 1148599 A	03-05-1999
		AU 9542598 A	03-05-1999
		WO 9919062 A	22-04-1999
		EP 1034035 A	13-09-2000
		EP 1034036 A	13-09-2000
		AU 2270599 A	19-07-1999
		WO 9933562 A	08-07-1999
		AU 2929199 A	27-09-1999
		WO 9946042 A	16-09-1999
		AU 5411899 A	28-02-2000
		WO 0007721 A	17-02-2000
		AU 5859299 A	03-04-2000
		WO 0015336 A	23-03-2000
EP 0862947 A	09-09-1998	DE 19709031 A	10-09-1998
		CA 2228651 A	06-09-1998
		JP 10277398 A	20-10-1998
EP 0761708 A	12-03-1997	US 5545601 A	13-08-1996
		AU 698686 B	05-11-1998
		AU 6192096 A	27-02-1997
		BR 9603474 A	12-05-1998
		CA 2183695 A	23-02-1997
		CN 1145373 A	19-03-1997
		HU 9602308 A	28-05-1997
		JP 9059373 A	04-03-1997
		SG 54360 A	16-11-1998
		US 5637673 A	10-06-1997
EP 0755716 A	29-01-1997	US 5627122 A	06-05-1997
		AU 702299 B	18-02-1999
		AU 6065296 A	30-01-1997
		BR 9603146 A	05-05-1998
		CA 2179946 A	25-01-1997
		CN 1147423 A	16-04-1997
		HU 9602014 A	30-06-1997
		JP 9031185 A	04-02-1997
		US 5780584 A	14-07-1998
WO 0014045 A	16-03-2000	DE 19840846 A	09-03-2000
		AU 5973499 A	27-03-2000